

**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Oct 15, 1985

PUB-NO: JP360204396A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60204396 A

TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: October 15, 1985

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NANBA, NORIYOSHI

ASAMI, SHIGERU

AOI, TOSHIKI

TAKAHASHI, KAZUO

KUROIWA, AKIHIKO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TDK CORP

APPL-NO: JP59062025

APPL-DATE: March 29, 1984

US-CL-CURRENT: 346/135.1; 428/913

INT-CL (IPC): B41M 5/26; G11B 7/24; G11C 13/04

## ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an optical recording medium remarkably enhanced in writing sensitivity, wherein a recording layer comprising a cyanine coloring matter having a specified absorption maximum wavelength and a specified reflection maximum wavelength is provided on a base.

CONSTITUTION: The recording layer (preferably, not laminated with reflective layers) comprises two or more cyanine coloring matters of formula I or II, wherein  $\phi$  is a thiazole ring or the like which may be condensed with an aromatic ring,  $\psi$  is a thiazole ring or the like which may be condensed with an aromatic ring, L is a polymethylene linking group, and X<sup>-</sup> is an acid anion, or a composition of the coloring matters, wherein at least one of the coloring matters has an absorption maximum wavelength of  $-40 \sim +70$  nm relative to the wavelength of writing light and a reflection absorption maximum wavelength of  $-40 \sim +70$  nm relative to the wavelength of reading light. The substances for forming the recording layer are dissolved in a solvent such as methyl ethyl ketone, and the resultant solution is applied to the base formed of an acrylic resin or the like, preferably, to a ground layer formed on the base and consisting of an organic complex compound or the like, to obtain the desired optical recording medium.

COPYRIGHT: (C) 1985, JPO&amp;Japio

**WEST****End of Result Set**

Generate Collection

Print

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Oct 15, 1985

DERWENT-ACC-NO: 1985-294164

DERWENT-WEEK: 198547

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical recording medium - with recording layer contg. cyanine dye(s)

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TDK CORP

DENK

PRIORITY-DATA: 1984JP-0062025 (March 29, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 60204396 A

October 15, 1985

031

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 60204396A

March 29, 1984

1984JP-0062025

INT-CL (IPC): B41M 5/26; G11B 7/24; G11C 13/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60204396A

BASIC-ABSTRACT:

Optical recording medium contains a recording layer comprising dye or dye compsn., on a base. The dye comprises 2 or more cyanine dyes, at least 1 of which has a max. wavelength of absorption ranging from (A-40) nm to (A+70) nm and at least 1 of which has max. wavelength of reflection ranging from (b-40) nm to (B+70) nm, where A is wavelength of writing light and B is wavelength of reading light.

Pref. cyanine dye is cpd. of formula  $A(+)-L=B(X(-))_m$  (I) or  $A-L-B(+)(X(-))_m$  (II). In the formulae, A is mono- or divalent residue of thiazole, oxazole, selenazole, imidazole, or pyridine ring which may be substd. by an aromatic ring; B is mono- or divalent residue of thiazole ring, oxazole ring, selenazole ring, imidazole ring, pyridine ring or indolenine ring; L is polymethine linking gp.; X is acid anion and m is 0 or 1.

The recording layer comprises dye compsn. contg. quencher or resin. The quencher is a transient metal chelate cpd. The recording medium is written or read from the back of the base. The recording medium is not laminated with a reflection layer.

ADVANTAGE - Medium has improved in sensitivity.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: OPTICAL RECORD MEDIUM RECORD LAYER CONTAIN CYANINE DYE

DERWENT-CLASS: E24 G06 P75 T03 W04

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-204396

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)10月15日  
 B 41 M 5/26 7447-2H  
 G 11 B 7/24 8421-5D  
 G 11 C 13/04 7341-5B 審査請求 未請求 発明の数 1 (全 31 頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特 願 昭59-62025

⑰ 出 願 昭59(1984)3月29日

⑱ 発 明 者 南 波 恵 良 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 発 明 者 浅 見 茂 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 発 明 者 青 井 利 樹 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑳ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 石井 陽一  
最終頁に続く

明 細 書

## 1. 発明の名称

光記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基体上に、色素または色素の組成物からなる記録層を有する光記録媒体において、前記色素が2種以上のシアニン色素からなり、このうち少なくとも一つの色素の吸収極大波長が露光波長の波長の $-40\text{ nm} \sim +70\text{ nm}$ であり、また少なくとも一つの色素の反射極大波長が露光波長の波長の $-40\text{ nm} \sim +70\text{ nm}$ であることを特徴とする光記録媒体。

(2) シアニン色素が下記一般式(I)または(II)で示される構造をもつ特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

一般式(I)  $\phi^+ - L - \psi^- (X^-)$  m一般式(II)  $\phi - L = \psi^+ (X^-)$  m[上記一般式(I)および(II)において、 $\phi$ 

は、それぞれ芳香族環が結合してもよいチアゾール環、オキサゾール環、セレンアゾール環、イミダゾール環またはピリジン環の1個ないし2個の残基を表し、

$\psi$ は、それぞれ芳香族環が結合してもよいチアゾール環、オキサゾール環、セレンアゾール環、イミダゾール環、ピリジン環またはインドレニン環の2個ないし1個の残基を表し、

Lは、シアニン色素を形成するためのポリメチン鎖断片を表し、

$X^-$ は酸アニオンを表し、

mは0または1である]

(3) 記録層が色素の組成物からなり、色素の組成物がクエンチャーを含む特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光記録媒体

(4) クエンチャーが遷移金属のキレート化合物である特許請求の範囲第3項に記載の光記録媒体。

(5) 記録層が色素の組成物からなり、色素の組成物が樹脂を含む特許請求の範囲第1項な

## 特開昭60-204396(2)

いし第4項のいずれかに記載の光記録媒体。

(6) 媒体 筒側から書き込みおよび読み出しを行う特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の光記録媒体。

(7) 記録層に反射層が積層されていない特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載の光記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

## 1. 発明の背景

## 発明分野

本発明は、光記録媒体、特にヒートモードの光記録媒体に関する。

## 先行技術

光記録媒体は、媒体と向き込みないし読み出しヘッドが非接触であるので、記録媒体が摩耗劣化しないという特徴をもち、このため、種々の光記録媒体の開発研究が行われている。

このような光記録媒体のうち、昨来による記録処理が不要である等の点で、ヒートモード光記録媒体の開発が活発になっている。

このヒートモードの光記録媒体は、記録光を熱として利用する光記録媒体であり、その一例として、レーザー等の記録光で媒体の一部を融解、除去等して、ビットと称される小穴を形成して書き込みを行い、このビットにより情報を記録し、このビットを読み出し光で検出して読

4

3

み出しを行うビット形成タイプのものがある。

このようなビット形成タイプの媒体、特にそのうち、装置を小型化できる半導体レーザーを光源とするものにおいては、これまで、T<sub>0</sub>を主体とする材料を記録層とするものが大半をしめている。

しかし、近年、T<sub>0</sub>系材料が有価であること、そしてより高効率化する必要があること、より製造コストを安価にする必要があることから、T<sub>0</sub>系にかえ、色素を主とした有機材料系の記録層を用いる媒体についての提案や報告が増加している。

例えば、He-Neレーザー用としては、スタフリウム色素(特開昭56-48221号、Y. B. Jipson and C. R. Jones, J. Vac. Sci. Technol., 18 (1) 105 (1981))や、金属フタロシアニン色素(開昭57-82094号、同57-82095号)などを用いるものがある。

また、金属フタロシアニン色素を半導体レーザー用として使用した例(特開昭55-88785号)

もある。

これらは、いずれも色素を蒸着により記録層薄膜としたものであり、媒体製造上、T<sub>0</sub>系と大差はない。

しかし、色素蒸着膜のレーザーに対する反射率は一般に小さく、反射光のビットによる変化(減少)によって読み出し誤りをうる。現在行われている通常の方式では、大きなS/N比をうることができない。

また、記録層を担持した透明基板を、記録層が対向するようにして一体化した、いわゆる「エア・サンドイッチ」構造の媒体とし、媒体をとおして書き込みおよび読み出しを行うと、書き込み感度を下げずに記録層の保護ができ、かつ記録密度も大きくなる点で有利であるが、このような記録再生方式も、色素蒸着膜では不可能である。

これは、通常の透明樹脂製基板では、屈折率がある程度の値をもち(ポリメチルメタクリレートで1.5)、また、表面反射率がある程

6

5

## 特開昭60-204396(3)

度大きく(同 4%)、記録層の基体をおしての反射率が、例えばポリメチルメタクリレートでは60%程度以下になるため、低い反射率しか示さない記録層では検出できないからである。

色素系着膜からなる記録層の、読み出しのS/N比を向上させるためには、通常、基体と記録層との間に、Al等の蒸着反射膜を介在させている。

この場合、蒸着反射膜は、反射率を上げてS/N比を向上させるためのものであり、ビット形成により反射膜が露出して反射率が低下したり、あるいは場合によっては、反射膜を除去して反射率を減少させるものであるが、当然のことながら、基体をおしての記録再生はできない。

同様に、特開昭55-161680号には、J R-132色素(コグック社製)とポリ酢酸ビニルとからなる記録層、また、特開昭57-74845号には、1,1'-ジエチル-2,2'-トリカルボシアニン

イオダイドとニトロセルロースとからなる記録層、さらには R.Y.Lam, et al., Appl. Phys. Lett. 29 (2) 718 (1981) には、3,3'-ジエチル-12-アセチルチアテトラカルボシアニンとポリ酢酸ビニルとからなる記録層など、色素と樹脂とからなる記録層を積層法によって設けた媒体が開示されている。

しかし、これらの場合にも、基体と記録層との間に反射膜を必要としており、基体表面側からの記録再生ができない点で、色素系着膜の場合と同様の欠点をもつ。

このように、基体をおしての記録再生が可能であり、T0系材料からなる記録層をもつ媒体との互換性を有する、有機材料系の記録層をもつ媒体を実現するには、有機材料自身が大きな反射率を示す必要がある。

しかし、従来、反射膜を積層せずに、有機材料の単層にて高い反射率を示す例はきわめて少ない。

わずかに、バナジルフタロシアニンの派生

7

が高反射率を示す旨が報告(P.Nivito, et al., Appl. Phys. Part A 26 (2) 101 (1981), 特開昭55-87033号)されているが、おそらく蒸着密度が高いためであろうと思われるが、書き込み感度が低い。

また、チアゾール系やキノリン系等のシアニン色素やメロシアニン色素でも、高反射率が示される旨が報告(山本勉、第27回 応用物理学会予稿集 1p-P-3 (1980))されており、これらとづく提案が特開昭58-112700号になされているが、これら色素は、特に乾燥として設けたときに、密着に対する溶解度が小さく、また結晶化しやすく、さらには読み出し光に対してきわめて不安定でただちに脱色してしまい、実用に供しえない。

このような実状に鑑み、本発明者らは、先に、密着に対する溶解度が高く、結晶化も少なく、かつ密着に安定であって、密着の反射率が高いインドレニン系のシアニン色素を単層膜として用いる旨を提案している(特開昭57-1343

8

87号、同57-134170号)。

また、インドレニン系、あるいはチアゾール系、キノリン系、セリナゾール系等の他のシアニン色素においても、記録アルキル基を分子中に導入して、密着性の改善と結晶化の防止がはかられることを提案している(特開昭57-182689号、同57-177775号等)。

さらに、光安定性をまし、特に読み出し光による脱色(再生劣化)を防止するために、シアニン色素に遷移金属化合物クエンチヤーを添加する旨の提案を行っている(特開昭57-168832号、同57-188048号等)。

しかし、これらシアニン色素を用いる場合においても、より一層の感度の向上が望まれる。

9

## 特開昭60-204306(4)

## II 発明の目的

本発明は、このような実状に鑑みなされたものであって、その下たる目的は、よりきき込み感度が向上した光記録媒体を提供することにある。

このような目的は、下記の本発明によって達成される。

すなわち本発明は、

媒体上に、色素または色素の組成物からなる記録層を有する光記録媒体において、前記色素が2種以上のシアニン色素からなり、このうち少なくとも一つの色素の吸収極大波長が読み込み光の波長の $-40\text{nm} \sim +70\text{nm}$ であり、また少なくとも一つの色素の反射極大波長が読み出し光の波長の $-40\text{nm} \sim +70\text{nm}$ であることを特徴とする光記録媒体である。

11

$\Psi$ は、それぞれ芳香族環が縮合してもよいチアゾール環、オキサゾール環、セレナゾール環、イミダゾール環、ピリジン環またはインドレニン環の2個ないし1個の残基を表わし、

$\Omega$ は、シアニン色素を形成するためのポリメチン直鎖基を表わし、

$Q^+$ は、酸アニオンを表わす。

また、 $\Omega$ は0または1である。

上記一般式(1)および(2)で示される臭性化構造において、 $\Phi$ は、芳香族環、例えばベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、キノキサリン環等が縮合してもよいチアゾール環、オキサゾール環、セレナゾール環、イミダゾール環、ピリジン環の1個ないし2個の残基を表わす。

また、 $\Psi$ は、芳香族環、例えばベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、キノキサリン環等が縮合してもよいチアゾール環、オキサゾール環、セレナゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、インドレニン環の2個ないし1

13

## III 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の光記録媒体の記録層は、2種以上のシアニン色素を含む。

本発明におけるシアニン色素には特に制限はなく、種々のものを用いることができる。

ただ、このような各種シアニン色素のカチオンとして、記録層中に含有させたとき、読み込み感度が高く、読み出しのS/N比が高いものは、下記一般式(1)または(2)で示されるシアニン色素である。

$$\text{一般式(1)} \quad \Phi^+ - \Omega = \Psi \cdot Q^-$$

$$\text{一般式(2)} \quad \Phi = \Omega - \Psi^+ \cdot Q^-$$

上記一般式(1)および(2)において、

$\Phi$ は、それぞれ芳香族環が縮合してもよいチアゾール環、オキサゾール環、セレナゾール環、イミダゾール環またはピリジン環の1個ないし2個の残基を表わし、

12

の残基を表わす。

これら $\Phi$ および $\Psi$ は、同一の環でも異なる環であってもよい。

なお、 $\Phi^+$ および $\Psi^+$ は、環中の窒素原子が+電荷をもち、 $\Psi$ および $\Phi$ は、環中の窒素原子が中性のものである。

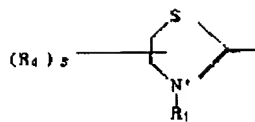
これらの $\Phi$ および $\Psi$ の骨格環としては、下記式(1)～(4)および(5)～(8)で示されるものであることが好ましい。

なお、下記においては、 $\Phi$ と $\Psi$ の構造は、一般式(1)における $\Phi^+$ と $\Psi^+$ の形で示される。

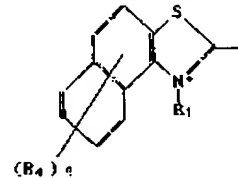
14

特開昭60-204396(5)

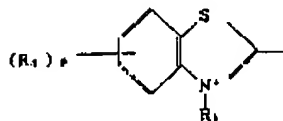
(Φ I)



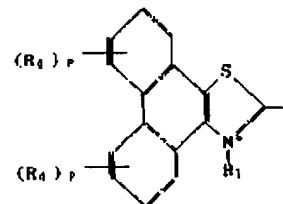
(Φ V)



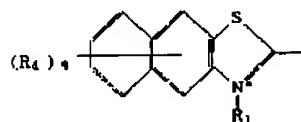
(Φ II)



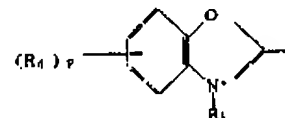
(Φ VI)



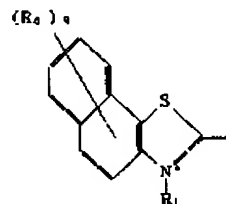
(Φ III)



(Φ VII)

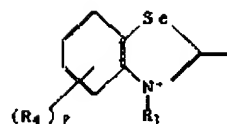


(Φ IV)

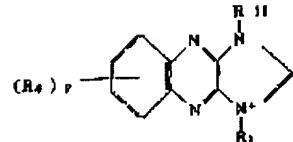


15

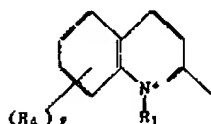
(Φ VIII)



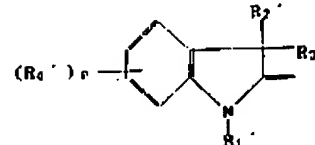
(Φ IX)



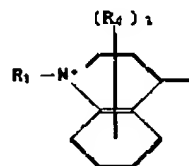
(Φ IX)



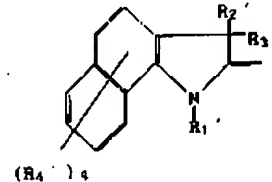
(Ψ I)



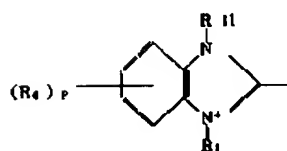
(Φ X)



(Ψ II)



(Φ XI)

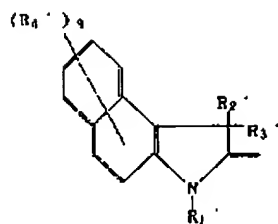


18

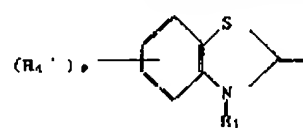
17

特開昭60-204396(G)

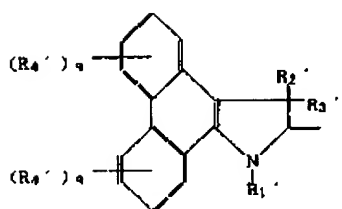
(ΨⅢ)



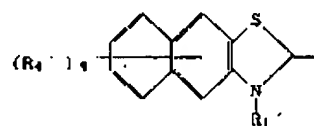
(ΨⅦ)



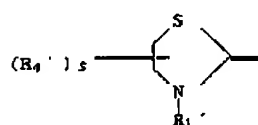
(ΨⅣ)



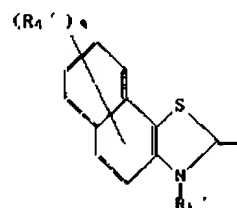
(ΨⅧ)



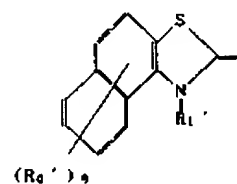
(ΨⅤ)



(ΨⅨ)



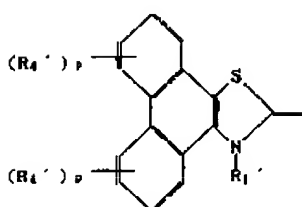
(ΨⅩ)



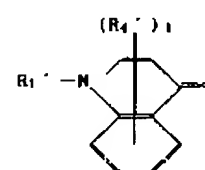
19

20

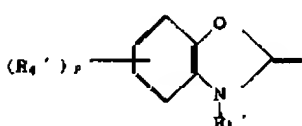
(ΨⅪ)



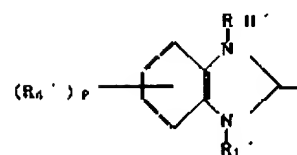
(ΨⅪ)



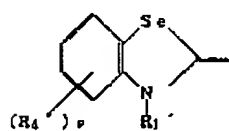
(ΨⅫ)



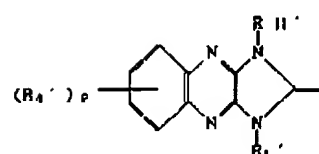
(ΨⅫ)



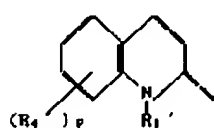
(ΨⅬ)



(ΨⅬ)



(ΨⅭ)



21

22



## 特開昭60-204396(7)

このような特殊環において、環中の窒素原子（イミダゾール環では2個の窒素原子）に結合する基 $R_1, R_1'$ （ $R_1, R_1'$ ）は、置換または非置換のアルキル基、アリール基、アルケニル基、特にアルキル基である。

このような環中の、窒素原子に結合する基 $R_1, R_1'$ の炭素原子位には、特に制限はない。

また、この基がさらに置換基を有するものである場合、置換基としては、スルホン酸基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アルキルスルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミノ基、アルキルカルバモイル基、アルキルスルファモイル基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子等いずれであつてもよい。

さらに、 $\Psi$ （ $\Psi^+$ ）の環が、縮合ないし非縮合のインドレニン環（式（ $\Psi I$ ）～（ $\Psi IV$ ））である場合、その3位には、2つの置換基

23

ンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、シアノ基、ニトロ基等、種々の置換基であつてよい。

そして、これらの置換基の数（ $p, q, r, s, t$ ）は、適宜、0または1～4程度とされる。なお、 $p, q, r, s, t$ が2以上であるとき、複数の $R_4, R_4'$ は互いに異なるものであつてよい。

他方、 $U$ は、モノ、ジ、トリまたはテトラカルボシアニン色素等のシアニン色素を形成するためのポリメチン塩結晶を表わすが、特に式（ $LI$ ）～（ $LIII$ ）のいずれかであることが好ましい。

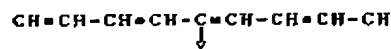
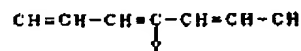
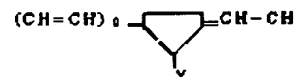
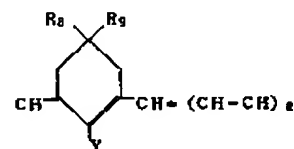
25

$R_2', R_3'$ が結合することが好ましい。

この場合、3位に結合する2つの置換基 $R_2', R_3'$ としては、アルキル基またはアリール基であることが好ましい。そして、これらのうちでは、炭素原子数1または2、特に1の非置換アルキル基であることが好ましい。

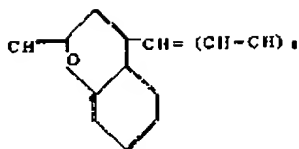
一方、 $\Phi$ および $\Psi$ で表わされる環中の所定の位置には、さらに他の置換基 $R_4, R_4'$ が結合していてもよい。このような置換基としては、アルキル基、アリール基、脂肪環残基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボン酸基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホ

24

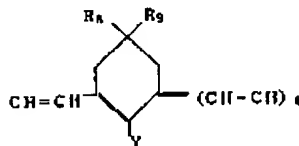
式（ $LI$ ）式（ $LII$ ）式（ $LIII$ ）式（ $LIV$ ）

## 特開昭60-204396(8)

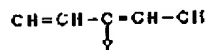
式(LV)



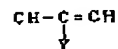
式(LVI)



式(LVII)



式(LVIII)



式(LIX)



ここに、Yは、水素原子または1価の炭素を抜く。この場合、1価の炭素としては、メチル基等の低級アルキル基、メトキシ基等の低級アルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、モルホリノ基、イミダゾリジン基、エトキシカルボニルピペラジン基などのシロキアミノ基、アセトキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、メチルチオ基等のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、Br、Cl等のハロゲン原子などであることが好ましい。

また、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は、それぞれ水素原子またはメチル基等の低級アルキル基を抜く。そして、Rは、OまたはIである。

さらに、X<sup>-</sup>は陰イオンであり、その好ましい例としては、I<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、O<sub>3</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>等を挙げることができる。

なお、mは0または1であるが、mが0であ

27

るときには、通式(II)のR<sub>1</sub>が-電荷をもち、分子内塩となる。

次に、本発明のシアニン色素の具体例を挙げるが、本発明はこれらだけに限定されるものではない。

なお、下記において、aおよびbは、aの式で示される。

28

特開昭60-204396(Θ)

位置No	φ, ψ	R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	L	Y	Z	X
D 1	(ψV) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	4-CH <sub>3</sub>	(LH)	H	I		
D 2	(ψV) CH <sub>3</sub>	—	4-CH <sub>3</sub>	(LU)	H	I		
D 3	(ψW) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LH)	H	Br		
D 4	(ψW) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	5-C1	(LM)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Br		
D 5	(ψW) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	5-OCH <sub>3</sub>	(LD)	H			CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D 6	(ψW) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	5-OCH <sub>3</sub>	(LD)	H			Br
D 7	(ψW) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LW)	H(R <sub>4</sub> , R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub> )	Br		
D 8	(ψW) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LH)	H	Br		
D 9	(ψW) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LI)	H	Br		
D 10	(ψW) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LH)	CH <sub>3</sub>	Br		
D 11	(ψW) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LV)	H	Br	1	
D 12	(ψW) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LV)	H	Br	0	
D 13	(ψW) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LW)	H(R <sub>4</sub> , R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub> )	Br	0	
D 14	(ψW) (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> OCOCH <sub>3</sub>	—	—	(LM)	N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		0	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D 15	(ψW) CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	—	5-C1	(LH)	H			CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D 16	(ψW) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LH)	H	Br		

30

30

特開昭60-204396(10)

番号	φ, ψ	R <sub>1</sub> , R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub> , R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	L	Y	X
D17	(ψⅨ)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LⅡ)	H	Br
D18	(ψⅨ)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LⅢ)	-N COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ClO <sub>4</sub>
D19	(ψⅨ)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LⅢ)	OCH <sub>3</sub>	I
D20	(ψⅨ)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LⅡ)	H	I
D21	(ψⅨ)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	—	—	(LⅡ)	H	Br
D22	(ψⅨ)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LⅡ)	H	I
D23	(ψⅨ)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCOCH <sub>3</sub>	—	—	(LⅡ)	-N COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ClO <sub>4</sub>
D24	(ψⅨ)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LⅡ)	H	I
D25	(ψⅨ)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	—	—	(LⅢ)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	ClO <sub>4</sub>
D26	(ψⅨ)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LⅢ)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	I
D27	(ψⅨ)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LⅡ)	H	Br
D28	(ψⅨ)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LⅡ)	H	Br
D29	(ψⅨ)	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	—	4-CH <sub>3</sub>	(LⅡ)	H	I
D30	(ψⅨ)	C <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	—	—	(LⅢ)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Br
D31	(ψⅨ)	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(LⅡ)	H	ClO <sub>4</sub>

31

色紙牌	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
D32	(FRI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	S-C <sub>2</sub>	(LIII)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D33	(FRI)	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	—	S-C <sub>2</sub>	(LII)	H	I	I
D34	(FRI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	(S-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(LII)	H	I	I
D35	(FRI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	S-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(LVI)	—	0	I
D36	(FRI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	S-C <sub>2</sub>	(LIII)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0	Br
D37	(FRI)	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	—	S-C <sub>2</sub>	(LIII)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0	Br
D38	(FRI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(LII)	-N COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I	I
D39	(FRI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(LII)	H	I	I
D40	(FRI)	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	—	S-C <sub>2</sub>	(LII)	H	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	
D41	(FRI)	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	—	S-C <sub>2</sub>	(LII)	H	C <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	
D42	(FRI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(LVI)	H	0	I
D43	(FRI)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	—	—	(LVI)	(R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> )	0	Br
D44	(FRI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(LVI)	—	I	I
D45	(FRI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(LVI)	H	Br	Br
D46	(FRI)	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(LVI)	H	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	

32

特開昭60-204396(11)

特開昭60-204396(12)

代表物	Φ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	L	Y	Z	X
D 47	(ΦⅢ)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	—	—	—	(LII)	H		Br
D 48	(ΦⅢ)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	—	—	—	(LII)	H		Br
D 49	(ΦⅢ)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	—	(LIII)	-N COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	ClO <sub>4</sub>
D 50	(ΦⅢ)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	—	(LIII)	OCH <sub>3</sub>		I
D 51	(ΦⅢ)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	—	(LIII)	H		CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D 52	(ΦⅢ)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	—	(LII)	H		CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D 53	(ΦⅢ)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	—	(LIII)	-N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D 54	(ΦⅢ)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	—	(LII)	H		Br
D 55	(ΦⅢ)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	—	(LII)	H		I
D 56	(ΦⅢ)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	—	(LIII)	-N COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	ClO <sub>4</sub>
D 57	(ΦⅢ)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	—	5-Cl	—	(LII)	H		I
D 58	(ΦⅢ)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	—	(LIII)	-N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0	Br
D 59	(ΦⅢ)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	—	(LIII)	-N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0	Br
D 60	(ΦⅢ)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	—	(LIII)	H		Br
D 61	(ΦⅢ)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	—	(LIII)	H		Br

33

時間 60-204396 (13)

色 素 名	R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	L	Y	X
D62 (黄V)	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L黄)	H	B r
D63 (黄Ⅲ)	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L黄)	H	B r
D64 (黄)	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L黄)	H	B r
D65 (黄I) (黄Ⅱ)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	5-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> CO-ψI	(L黄)	H	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D66 (黄Ⅲ)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	—	—	(L黄)	H	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D67 (黄Ⅲ)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	—	5-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(L黄)	H	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D68 (黄Ⅲ)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	—	5-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	(L黄)	H	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D69 (黄Ⅲ)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	—	5-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	(L黄)	H	C <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
D70 (黄Ⅲ)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	—	5-NO <sub>2</sub> (6-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	(L黄)	H	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D71 (黄Ⅲ)	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	5-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> (6-NO <sub>2</sub> )	(L黄)	H	C <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
D72 (黄Ⅲ)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	5-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	(L黄)	H	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D73 (黄Ⅲ)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	—	5-NO <sub>2</sub>	(L黄)	H	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D74 (黄Ⅲ)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	—	5-NO <sub>2</sub>	(L黄)	H	C <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
D75 (黄Ⅲ)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	—	5-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	(L黄)	H	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>

34

特開昭60-204396(14)

化合物	$\phi, \psi$	$R_1, R_2$	$R_3, R_4$	$R_5$	L	Y	Z	X
D76	( $\psi$ 型)	$C_2H_4OCH_3$	—	$S-C_6H_5SO_2$	(L型)	H	—	$ClO_4$
D77	( $\psi$ 型)	$CH_2CHCH_2$	—	$NO_2$	(L型)	H	—	$ClO_4$
D78	( $\psi$ 型)	$\psi$ 型- $C_2H_5$ $\psi$ 型- $C_2H_4COCH_3$	—	$S-NO_2-\psi$ $S-C_6H_5CO-\psi$	(L型)	H	—	I
D79	( $\psi$ 型)	$\psi$ 型- $C_2H_5$ $\psi$ 型- $(CH_2)_4SO_2$	—	$S-NO_2-\psi$ $S-C_6H_5SO_2-\psi$	(L型)	H	—	—

35



## 特開昭60-204396(15)

また、これらシアニン色素は、大付極化学（顔料製造）含窒素複素環化合物 432ページ等の技術に記載された方法に準じて容易に合成することができる。

すなわち、まず対応する  $\text{CH}_2$ （中）は前記中に対応する項を改めず。）を、過剰の  $\text{R}_1\text{I}$ （ $\text{R}_1$  はアルキル基またはアリール基）とともに加熱して、 $\text{R}_1$  を中）中の窒素原子に導入して  $\text{CH}_2\text{I}$  を得る。次いで、これを不飽和ジアルデヒドまたは不飽和ヒドロキシアルデヒドとアルカリ触媒を用いて脱水縮合すればよい。

これらシアニン色素は、通常、単量体の形で記録膜中に含ませられるが、必要に応じ、重合体の形であってもよい。

この場合、重合体は、シアニン色素の2分子以上を有するものであって、これらシアニン色素の縮合物であってよい。

例えば、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$  等の官能基の1種以上を、1個または2個以上有

36

さらには、 $-\text{OH}$  基、 $-\text{OOCOR}$  基、および  $-\text{COOR}$  基（ここに、 $\text{R}$  は、置換ないし非置換のアルキル基ないしアリール基である）のうちの少なくとも1つを有するシアニン色素の1種または2種以上、あるいはこれと他のスペーサー成分ないし他の色素とをエステル交換反応によって、 $-\text{COO}-$  基によって結合したのもも使用可能である。

この場合、エステル交換反応は、チタン、ジルコン、アルミニウム等のアルコキシドを触媒とすることが好ましい。

加えて、上記のシアニン色素は、樹脂と結合したものであってもよい。

このような場合には、所定の基を有する樹脂を用い、上記の重合体の場合に準じ、樹脂の側鎖に、縮合反応やエステル交換反応によったり、架橋によったりして、必要に応じスペーサー成分等を介し、シアニン色素を連結する。

これら2種以上併用して使用されるシアニン色素は、そのうち少なくとも1つのシアニン色

する上記色素の単独ないし共縮合物。

あるいはこれらと、ジアルコール、ジカルボン酸ないしその塩化物、ジアミン、ジないしトリイソシアナート、ジエポキシ化合物、酸無水物、ジヒドラジド、ジイミノカルボナート等の共縮合成分や他の色素との共縮合物がある。

あるいは、上記の官能基を有するシアニン色素を、単独で、あるいはスペーサー成分や他の色素とともに、金属系架橋剤で架橋したものであってもよい。

この場合、金属系架橋剤としては、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のアルコキシド、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のキレート（例えば、 $\beta$ -ジケトン、ケトエステル、ヒドロキシカルボン酸ないしそのエステル、ケトアルコール、アミノアルコール、エノール併用性木素化合物等を配位子とするもの）、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のシアレートなどがある。

37

素の吸収極大波長が、書き込み光の波長  $\lambda_w$  に対し、 $\lambda_w - 40 \sim \lambda_w + 70 \text{ nm}$  にあるものである。

また、他のシアニン色素のうち少なくとも1つの反射極大波長が、読み出し光（通常書き込み光と同一）の波長  $\lambda_r$  に対し、 $\lambda_r - 40 \sim \lambda_r + 70 \text{ nm}$  にあるものである。

$\lambda_r$  および  $\lambda_w$  としては、通常、830 nm ないし 780 nm、750 nm の半導体レーザー光を用いる。

例って、例えば、 $\lambda_r = \lambda_w = 830 \text{ nm}$  のときの反射極大波長が、 $\lambda_r - 40 \sim \lambda_r + 70 \text{ nm}$  の色素を A 群、吸収極大波長が、 $\lambda_w - 40 \sim \lambda_w + 70 \text{ nm}$  の色素を B 群とすれば、以下のようなものがある。

A 群

D 1、D 2、D 12、D 13、D 15、  
D 18、D 20、D 25、D 26、D 29、  
D 31、D 32、D 33、D 37、D 45、  
D 75、D 76、D 77 等

38

39

6/10/03 9:43 AM

## 特開昭60-204396(17)

塩化ビニル-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸エステルないしメタアクリル酸エステルと塩化ビニルとの共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニルエーテル共重合体、エチレンないしプロピレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフト重合したものなど。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

## iv) 塩化ビニリデン共重合体

塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン-ブタジエン-ハロゲン化ビニル共重合体など。

この場合、共重合比は、任意のものとすることができる。

## v) ポリスチレン

## vi) スチレン共重合体

例えば、スチレン-アクリロニトリル共重

合体 (A S 樹脂)、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体 (A B S 樹脂)、スチレン-無水マレイン酸共重合体 (S M A 樹脂)、スチレン-アクリル酸エステル-アクリルアミド共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体 (S B R)、スチレン-塩化ビニリデン共重合体、スチレン-メチルメタアクリレート共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

## vii) スチレン重合体

例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、2,5-ジクロルスチレン、 $\alpha$ , $\beta$ -ビニルナフタレン、 $\alpha$ -ビニルピリジン、アセナフテン、ビニルアントラセンなど、あるいはこれらの共重合体、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレンとメタアクリル酸エステルとの共重合体。

## viii) クマロン-インデン樹脂

クマロン-インデン-スチレンの共重合

43

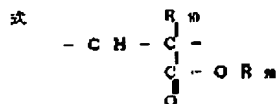
体。

## ix) テルペン樹脂ないしピコライト

例えば、 $\alpha$ -ピネンから得られるリモネンの重合体であるテルペン樹脂や、 $\beta$ -ピネンから得られるピコライト。

## x) アクリル樹脂

特に下記式で示される原子団を含むものが好ましい。



上記式において、 $\text{R}_{10}$ は、水素原子またはアルキル基を表わし、 $\text{R}_{11}$ は、置換または非置換のアルキル基を表わす。この場合、上記式において、 $\text{R}_{11}$ は、水素原子または炭素原子数1~8の飽和アルキル基、特に水素原子またはメチル基であることが好ましい。また、 $\text{R}_{11}$ は、置換、非置換いずれのアルキル基であってもよいが、アルキル基の炭素原子数は1~8であることが好ましく、また、

45

44

$\text{R}_{12}$ が置換アルキル基であるときには、アルキル基を置換する置換基は、水酸基、ハロゲン原子またはアミノ基（特に、ジアルキルアミノ基）であることが好ましい。

このような上記式で示される原子団は、他のくりかえし原子団とともに、共重合体を形成して各種アクリル樹脂を構成してもよいが、通常は、上記式で示される原子団の1種または2種以上をくりかえし単位とする単重合体または共重合体を形成してアクリル樹脂を構成することになる。

## xi) ポリアクリロニトリル

## xii) アクリロニトリル共重合体

例えば、アクリロニトリル-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニリデン共重合体、アクリロニトリル-ビニルピリジン共重合体、アクリロニトリル-メタアクリルメチル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエ

46

## 特開昭60-204396(18)

ン共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸ブチル共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

## xiii) ダイアセトンアクリルアミドポリマー

アクリロニトリルにアセトンを作作用させたダイアセトンアクリルアミドポリマー。

## xiv) ポリ酢酸ビニル

## xv) 酢酸ビニル共重合体

例えば、アクリル酸エステル、ビニルエーテル、エチレン、塩化ビニル等との共重合体など。

共重合比は任意のものであってよい。

## xvi) ポリビニルエーテル

例えば、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルブチルエーテルなど。

## xvii) ポリアミド

この場合、ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナ

47

ンとの縮合物であるグリブタル樹脂を、脂肪酸、天然樹脂等でエステル化変性した変性グリブタル樹脂等も好適に使用される。

## xix) ポリビニルアセタール系樹脂

ポリビニルアルコールを、アセタール化して得られるポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール系樹脂はいずれも好適に使用される。

この場合、ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は任意のものとすることができる。

## xx) ポリウレタン樹脂

ウレタン結合をもつ熱可塑性ポリウレタン樹脂。

特に、グリコール類とジイソシアナート類との縮合によって得られるポリウレタン樹脂、とりわけ、アルキレンジリコールとアルキレンジイソシアナートとの縮合によって得られるポリウレタン樹脂が好適である。

## xxi) ポリエーテル

49

イロン6-12、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン13等の通常のホセナイロンの他、ナイロン6/6-6/8-10、ナイロン6/8-8/12、ナイロン6/6-6/11等の重合体や、場合によっては変性ナイロンであってもよい。

## xviii) ポリエステル

例えば、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、セバステン酸等の脂肪族二塩基酸、あるいはイソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族二塩基酸などの各種二塩基酸と、エチレンジリコール、テトラメチレンジリコール、ヘキサメチレンジリコール等のグリコール類との縮合物や、共縮合物が好適である。

そして、これらのうちでは、特に脂肪族二塩基酸とグリコール類との縮合物や、グリコール類と脂肪族二塩基酸との共縮合物は、特に好適である。

さらに、例えば、無水フタル酸とグリセリ

48

スチレンホルマリン樹脂、脂肪アセタールの開環重合体、ポリエチレンオキサイドおよびグリコール、ポリプロピレンオキサイドおよびグリコール、プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド共重合体、ポリフェニレンオキサイドなど。

## xxii) セルロース誘導体

例えば、ニトロセルロース、アセチルセルロース、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースなど、セルロースの各種エステル、エーテルないしこれらの混合物。

## xxiii) ポリカーボネート

例えば、ポリジオキシジフェニルメタンカーボネート、ジオキシジフェニルプロパンカーボネート等の各種ポリカーボネート。

## xxiv) アイオノマー

メタクリル酸、アクリル酸などのNa、

50

特開昭60-204396(19)

Li, Zn, Mg 系など。

設けられる。

## xxv) ケトン樹脂

例えば、シクロヘキサノンやアセトフェノン等の環状ケトンとホルムアルデヒドとの縮合物。

## xxvi) キシレン樹脂

例えば、 $\alpha$ -キシレンまたはノシチレンとホルマリンとの縮合物、あるいはその変性体。

## xxvii) 石油樹脂

C<sub>5</sub> 系、C<sub>6</sub> 系、C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> 共重合系、ジシクロペンタジエン系、あるいは、これらの共重合体ないし変性体など。

xxviii) 上記 i) ~ xxvii) の 2 種以上のブレンド体、またはその他の熱可塑性樹脂とのブレンド体。

なお、樹脂の分子量は、種々のものであってよい。

このような樹脂と、前記の色素とは、通常、重量比で 1 対 0.1 ~ 100 の広範な量比にて

51

このような記録層中には、クエンチャーが含まれることが好ましい。

これにより、読み出し光のくりかえし照射による S/N 比の再生劣化が減少する。

また、明室保存による耐光性が向上する。

クエンチャーとしては、種々のものを用いることができるが、特に、色素が励起して一重項酸素が生じたとき、一重項酸素から電子移動ないしエネルギー移動をうけて励起状態となり、自ら基底状態にもどるとともに、一重項酸素を三重項状態に変換する一重項酸素クエンチャーであることが好ましい。

一重項酸素クエンチャーとしても、種々のものを用いることができるが、特に、酸性劣化が減少すること、そして色素との相溶性が良好であることなどから、遷移金属キレート化合物であることが好ましい。この場合、中心金属としては、Ni、Co、Cu、Mn、Pd、Pt 等が好ましく、特に下記の化合物が好適である。

52

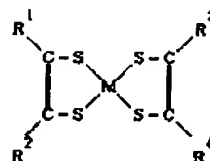
## 1) アセチルアセトナートキレート系

Q1-1 Ni (II) アセチルアセトナート

Q1-2 Cu (II) アセチルアセトナート

Q1-3 Mn (III) アセチルアセトナート

Q1-4 Co (II) アセチルアセトナート

2) 下記式で示されるビスジチオ- $\alpha$ -ジケトン系

ここに、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は、置換ないし非置換のアルキル基またはアリール基を意味し、M は、Ni、Co、Cu、Pd、Pt 等の遷移金属原子を意味す。

この場合、M は一電荷をもち、4 アンモニウムイオン等のカチオン (Cat) と錯を形成してもよい。

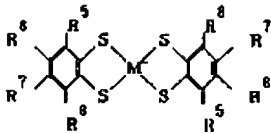
なお、以下の記載において、ph はフェニル

特開昭60-204396(20)

基、 $\phi$ は1,4-フェニレン基、 $\phi'$ は1,2-フェニレン基、benzは環上にてとなりあう基が互いに結合して融合ベンゼン環を形成することを表わすものである。

55

3) 下記式で示されるビスフェニルジチオール系



ここに、 $R^5$  ないし  $R^6$  は、水素またはメチル基、エチル基などのアルキル基、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>などのハロゲン原子、あるいはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのアミノ基を被わし、

Mは、Ni、Co、Cu、Pd、Pt等の遷移金属原子を表わす。

また、上記構造のMは一価陽をもって、4個アンモニウムイオン等のカチオン(Cat)と塩を形成してもよく、さらにはMの上下には、さらに他の配位子が結合してもよい。

このようなものとしては、下記のものがある。

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	M	Cat
Q2-1	Ph	Ph	Ph	Ph	Ni	-
Q2-2	CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO	Ni	-
Q2-3	$\phi H(C_2H_5)_2$	Ph	$\phi H(C_2H_5)_2$	Ph	Ni	-
Q2-4	$\phi H(CH_3)_2$	Ph	$\phi H(CH_3)_2$	Ph	Ni	-
Q2-5	Ph	Ph	Ph	Ph	Ni	H • (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>

56

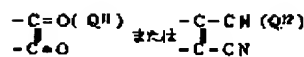
	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	M	Cat
Q3-1	H	H	H	H	Ni	N • (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
Q3-2	H	CH <sub>3</sub>	H	H	Ni	N • (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
Q3-3	H	Cl	Cl	H	Ni	N • (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
Q3-4	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	Ni	N • (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>18</sub> H <sub>39</sub>
Q3-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ni	N • (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
Q3-6	H	Cl	H	H	Ni	N • (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
Q3-7	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	N • (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
Q3-8	H	Cl	Cl	Cl	Ni	N • (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
Q3-9	H	H	H	H	Co	N • (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
Q3-10	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Co	N • (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>

58

51

-540-

	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	M	Cat
Q 3-11	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Ni	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
Q 3-12	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Ni	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>
Q 3-13	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	Ni	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>15</sub> H <sub>33</sub>
Q 3-14	H	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	Ni	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>16</sub> H <sub>35</sub>
Q 3-15	H	n(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Ni	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
Q 3-16	H	n(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	n(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Ni	N <sup>+</sup> (n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>4</sub>
Q 3-17	H	n(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Ni	N <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Q 3-18	H	n(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Ni	-
Q 3-19	H	n(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	H	Ni	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
Q 3-20	H	n(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Ni	N <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

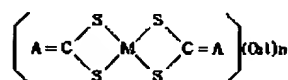


を置き、Catは、カチオンを置き、

	M	Q	Cat
Q 5-1	Ni	Q <sup>12</sup>	2C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Q 5-2	Ni	Q <sup>12</sup>	2C(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>
Q 5-3	Co	Q <sup>12</sup>	2C(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>
Q 5-4	Cu	Q <sup>12</sup>	2C(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>
Q 5-5	Pd	Q <sup>12</sup>	2C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>

この他、特開明58-125654号に記載したもの。

6) 下記式で示されるもの



ここに、

Mは遷移金属原子を置き、

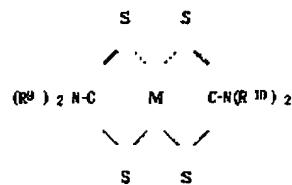
AはS、C<sup>R<sup>11</sup></sup>またはC<sup>R<sup>12</sup></sup>、Q<sup>2</sup>を置き、

R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は、それぞれCN、COR<sup>13</sup>

#### 特開明60-204396(21)

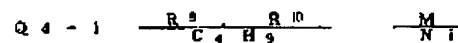
この他、特開明50-45027号や特開明58-163080号に記載したものなど。

4) 下記式で示されるジチオカルバミン酸キレート系

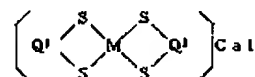


ここに、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>はアルキル基を置き、

また、MはNi、Co、Cu、Pd、Pt等の遷移金属を置き、



5) 下記式で示されるもの



ここに、Mは、遷移金属原子を置き、

Q<sup>1</sup>は、

#### 60

COR<sup>14</sup>、CONR<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>またはSO<sub>2</sub>R<sup>17</sup>を置き、

R<sup>13</sup>ないしR<sup>17</sup>は、それぞれ水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアール基を置き、

Q<sup>2</sup>は、5員または6員環を形成するのに必要な原子群を置き、

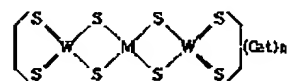
Catは、カチオンを置き、

nは1または2である。

## 特開昭60-204396(22)

この他、特開昭58-127074号に記載したもの。

7) 下記式で示される化合物



ここに、Mは遷移金属原子を表わし、

Catは、カチオンを表わし、

nは1または2である。

	M	Cat
Q7-1	Ni	2 (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N
Q7-2	Ni	2 (n-C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N)

この他、特開昭58-127075号に記載したもの。

8) ビスフェニルチオール系

Q8-1 Ni-ビス(オクタルフェニル)  
サルファイド

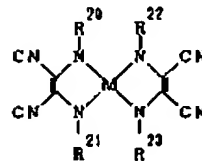
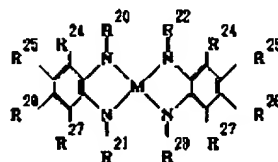
9) 下記式で示されるチオカテコールキレー

8.4

	M	R <sup>18</sup>	Q	Cat
Q10-1	Ni	H	0	N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
Q10-2	Ni	CH <sub>3</sub>	1	N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>

特開昭58-143531号に記載したもの。

11) 下記の両式で示される化合物



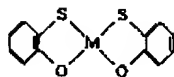
ここに、上記式において、

R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>およびR<sup>23</sup>は、それぞれの水素原子または1価の基を表わし、

Cat	
2 (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N	
2 (n-C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	
2 Na	
2 (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N	
2 ((n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> i(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	
2 (n-C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	

A	M
S	Ni
S	Ni
C<CN	Ni
C(CN) <sub>2</sub>	Ni
C(CN) <sub>3</sub>	Ni
C<CONH <sub>2</sub>	Ni

F系

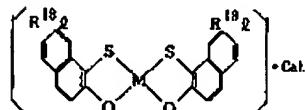


ここに、Mは、Ni、Co、Cu、Pd、P  
t等の遷移金属原子を表わす。

また、Mは一価荷をもち、カチオン(Cat)と塩を形成してもよく、ベンゼン環は置換基を有していてもよい。

	M	Cat
Q9-1	Ni	N+(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>

10) 下記式で示される化合物



ここに、R<sup>18</sup>は、1価の基を表わし、

Rは、0~6であり、

Mは、遷移金属原子を表わし、

Catは、カチオンを表わす。

8.5



## 特開昭60-204396(23)

$R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ および $R^{27}$ は、水素原子または1価の基を表わすが、

$R^{24}$ と $R^{25}$ 、 $R^{25}$ と $R^{26}$ 、 $R^{26}$ と $R^{27}$ は、互いに結合して6員環を形成してもよい。

また、 $M$ は、遷移金属原子を表わす。

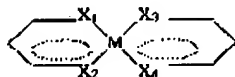
	$R^{23}$	$R^{24}$	$R^{25}$	$R^{26}$	$R^{27}$
Q 11-1	(1) $n-C_6H_9$	H	H	H	Ni
Q 11-2	(1) $C_2H_5COO$	H	H	H	Ni

68

67

この他、特開昭58-145294号に記載したもの。

12) 下記式で表される化合物

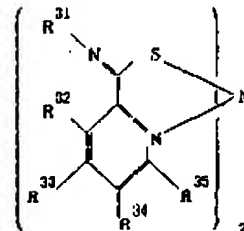


ここに、 $M$ は、 $Pt$ 、 $Ni$ または $Pd$ を表わし、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ は、それぞれOまたはSを表わす。

	$M$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$
Q 12-1	Ni	O	O	O	O
Q 12-2	Ni	S	S	S	S

この他、特開昭58-145295号に記載したもの。

13) 下記式で表される化合物



ここに、 $R^{31}$ は、置換もしくは非置換のアシル基またはアリール基であり、

$R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ および $R^{35}$ は、水素原子または1価の基を表わすが、 $R^{32}$ と $R^{33}$ 、

$R^{34}$ と $R^{35}$ は、互いに結合して6員環を形成してもよい。

また、 $M$ は、遷移金属原子を表わす。

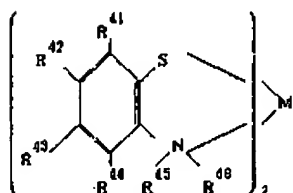
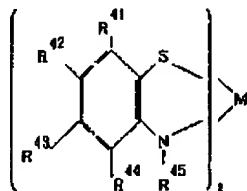
	$R^{31}$	$R^{32}$	$R^{33}$	$R^{34}$	$R^{35}$	$M$
Q 13-1	$n-C_6H_9$	H	H	H	H	Ni
Q 13-2	$C_6H_5$	H	H	$C_2H_5$	H	Ni

## 特開昭60-204396(24)

Q 13-3  $nC_4H_9$  H H benz Ni

この他、特開昭58-151928号に記載したもの。

14) 下記両式で示される化合物



$R^{41}$ ,  $R^{42}$ ,  $R^{43}$  および  $R^{44}$  は、それぞれ水素原子または1つの基を表わすが、

$R^{41}$  と  $R^{42}$ ,  $R^{42}$  と  $R^{43}$ ,  $R^{43}$  と  $R^{44}$  は、

71

原子または1つの基を表わすが、

$R^{51}$  と  $R^{52}$ ,  $R^{52}$  と  $R^{53}$ ,  $R^{53}$  と  $R^{54}$ ,

$R^{55}$  と  $R^{56}$ ,  $R^{56}$  と  $R^{57}$  および  $R^{57}$  と  $R^{58}$  は

互いに結合して8員環を形成してもよい。

X は、ハロゲンを表わす。

M は、遷移金属原子を表わす。

互いに結合して8員環を形成してもよい。

また、 $R^{45}$  および  $R^{46}$  は、水素原子または1つの基を表わす。

さらに、M は、遷移金属原子を表わす。

$R^{41}$   $R^{42}$   $R^{43}$   $R^{44}$   $R^{45}$   $R^{46}$  M

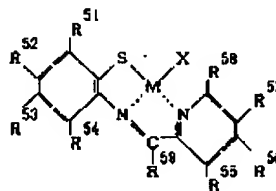
Q 14-1 H H H H H — Ni

Q 14-2 H H CH<sub>2</sub>OCO H H — Ni

4 ?

この他、特開昭58-151929号に記載したもの。

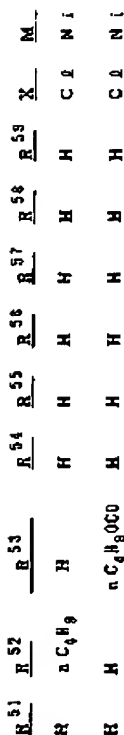
15) 下記式で示される化合物



ここに、 $R^{51}$ ,  $R^{52}$ ,  $R^{53}$ ,  $R^{54}$ ,  $R^{55}$ ,

$R^{56}$ ,  $R^{57}$ , および  $R^{58}$  は、それぞれ、水素

72

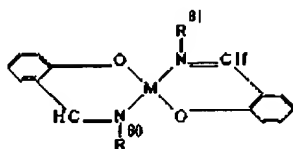


74

## 特開昭60-204396(25)

この他、特開昭58-153392りに記載したもの。

16) 下記式で示されるサリチルアルデヒドオキシム系

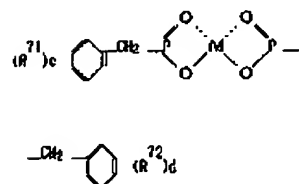


ここに、 $R^{80}$  および  $R^{81}$  は、アルキル基を置き、 $M$  は、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Pd$ 、 $Fe$  等の遷移金属原子を置き、

$R^{80}$	$R^{81}$	$M$
Q 16-1 $1-C_8H_7$	$1-C_8H_7$	$Ni$
Q 16-2 $(CH_2)_{11}CH_3$	$(CH_2)_{11}CH_3$	$Ni$
Q 16-3 $(CH_2)_{11}CH_3$	$(CH_2)_{11}CH_3$	$Co$
Q 16-4 $(CH_2)_{11}CH_3$	$(CH_2)_{11}CH_3$	$Co$
Q 16-5 $C_6H_5$	$C_6H_5$	$Ni$
Q 16-6 $C_6H_5$	$C_6H_5$	$Co$

## 75

18) 下記式で示される亜カスボン酸キレート系

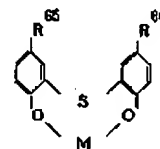


ここに、 $M$  は前記と同じであり、 $R^{71}$  および  $R^{72}$  は、アルキル基、水酸基等の置換基を置き、

$R^{71}$ 、 $R^{72}$	$M$
Q 18-1 $3-t-C_4H_9$ 、 $5-t-C_4H_9$ 、 $6-OH$	$Ni$

Q 16-7 $C_6H_5$	$C_6H_5$	$Co$
Q 16-8 $NHC_6H_5$	$NHC_6H_5$	$Ni$
Q 16-9 $OH$	$OH$	$Ni$

17) 下記式で示されるチオビスフェノレートキレート系

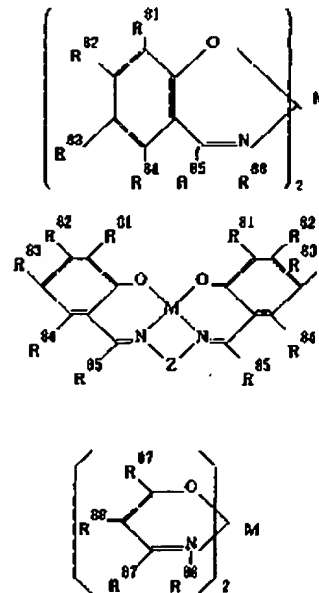


ここに、 $M$  は前記と同じであり、 $R^{65}$  および  $R^{66}$  は、アルキル基を置き、また、 $M$  は一価錯をもち、カチオン ( $Cat$ ) と陰イオンを形成していてもよい。

$R^{65}$	$R^{66}$	$M$	$Cat$
Q 17-1 $t-C_8H_{17}$	$t-C_8H_{17}$	$Ni$	$N^+H_3(C_4H_9)$
Q 17-2 $t-C_8H_{17}$	$t-C_8H_{17}$	$Co$	$N^+H_3(C_4H_9)$
Q 17-3 $t-C_8H_{17}$	$t-C_8H_{17}$	$Ni$	—

## 76

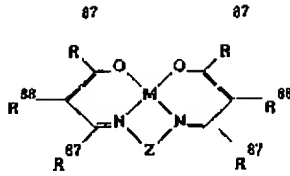
19) 下記各式で示される化合物



## 特開昭60-204396(26)

炭素非金属原子群を表わす。

Mは、過遷金属原子を表わす。



ここに、R<sup>81</sup>、R<sup>82</sup>、R<sup>83</sup>およびR<sup>84</sup>は、水素原子または1価の基を表わすが、

R<sup>81</sup>とR<sup>82</sup>、R<sup>82</sup>とR<sup>83</sup>、R<sup>83</sup>とR<sup>84</sup>は、互いに結合して、6員環を形成してもよい。

R<sup>85</sup>およびR<sup>86</sup>は、それぞれ、水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を表わす。

R<sup>86</sup>は、水素原子、水酸基または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を表わす。

R<sup>87</sup>は、置換または非置換のアルキル基またはアリール基を表わす。

Zは、5員または6員の環を形成するのに必

79

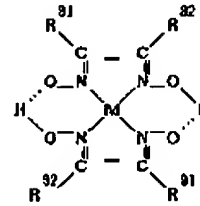
M	N <sup>1</sup>	N <sup>1</sup>	N <sup>1</sup>
Z	—	—	—
R <sup>86</sup>	H	H	OH
R <sup>85</sup>	n C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
R <sup>84</sup>	H	H	OH
R <sup>83</sup>	H	1 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
R <sup>82</sup>	OH	OH	OH
R <sup>81</sup>	H	H	1 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Q19-1			
Q19-2			
Q19-2			

81

80

この他、特開昭58-153393号に記載したもの。

20) 下記式で示される化合物



ここに、R<sup>81</sup>およびR<sup>82</sup>は、それぞれ、水素原子、置換または非置換のアルキル基、アリール基、アシル基、N-アルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、アルコキシカルボニル基またはアリロキシカルボニル基を表わし、

Mは、過遷金属原子を表わす。

	R <sup>81</sup>	R <sup>82</sup>	M
Q20-1	n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Ni
Q20-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O-φ-NHCO	Ni

## 特開昭60-204396(27)

この他、特開昭58-155359号に記載したもの。

この他、他のクエンチャーとしては、下記のようなものがある。

## 21) ベンゾエート系

Q21-1 既存化学物質3-3040〔チメビ  
ン-120(チバガイヨー社製)〕

## 22) ヒンダードアミン系

Q22-1 既存化学物質5-3732  
〔SANO L I S-770(三共製  
薬社製)〕

これら各クエンチャーは、色素1モルあたり0.01~12モル、特に0.05~1.2モル程度含有される。

なお、クエンチャーの極大吸収波長は、用いる色素の極大吸収波長以上であることが好ましい。

これにより、再生および劣化はきわめて小さくなる。

この場合、両者の差は0か、350nm以下

## B3

くなり、一重項酸素による再生劣化はきわめて小さくなる。

さらに、クエンチャーは、色素とイオン錯合体を形成してもよい。

このような吸収特性をもつクエンチャーは、用いる光線および色素に応じ、適宜選択して使用される。

このような記録層を設けるには、一般に常法に従い塗設すればよい。

そして、記録層の厚さは、通常、0.03~2μm程度とされる。あるいは色素とクエンチャーのみで記録層を形成するときは、炭素、スパッタリング等によってもよい。

記録層の厚みは、0.04~0.12μm、特に0.05~0.08μmであることが好ましい。

0.04μm、特に0.03μm以下では吸収反射率とも小さく密着性も悪く、再生感度とも大きく取ることができない。

0.12μm以上では、ブリググループが埋没

であることが好ましい。

なお、装置を小型化するためには、適き込みおよび読み出しの光線として、好ましくは750、780、830nmの半導体レーザーあるいは633nmのHe-Neレーザーを用いることが好ましいので、一重項酸素クエンチャーの吸収極大波長は880nm以上、特に880~1500、より一層好ましくは、800~1500nmにあることが好ましい。

さらに、読み出し光の波長における用いる色素(2種以上用いるときにはその実効値)および一重項酸素クエンチャーの吸収係数をそれぞれεDおよびεQとしたとき、εD/εQは3以上であることが好ましい。

なお、色素を2種以上併用して用いることには、色素の吸収極大波長とεDとは、波長に応じた加重平均実効値である。

このような値となることにより、読み出し光の照射時のクエンチャーの励起がきわめて小さ

## B4

してしまい、トラッキング信号を得ることが困難となる。また、ピット形成が容易でなく、密着込み速度が低下する。

なお、このような記録層には、この他、他の色素や、他のポリマーないしオリゴマー、各種可塑剤、界面活性剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、安定剤、分散剤、酸化防止剤、そして架橋剤等が含有されていてもよい。

このような記録層を設けるには、基体上に、所定の溶媒を用いて塗布、乾燥すればよい。

なお、塗布に用いる溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系、酢酸ブチル、酢酸エチル、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブのエーテル系、ないしトルエン、キシレン等の芳香族系、ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系、アルコール系などを用いればよい。

## 特開昭60-204396(28)

このような記録層を設ける基体の材質としては、書き込み光および読み出し光に対し実質的に透明なものであれば、特に制限はなく、各種樹脂、ガラス等いずれであってもよい。

また、その形状は使用用途に応じ、テープ、ドラム、ベルト等いずれであってもよい。

なお、基体は、通常、トラッキング用の溝を有する。

また、基体用の樹脂材質としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリエーテルサルフォン、メチルペンテンポリマー等の、みぞ付かないしみぞなし基体が好適である。

これらの基体には、耐腐蝕性、ぬれ性、表面張力、熱伝導度等を改善するために、基体上に下地層を形成することが好ましい。下地層の材質としては、Si、Ti、Al、Zr、In、Ni、Ta等の有機錯化合物や有機多官能性化合物を塗布、加熱乾燥して形成された酸化

物であることが好ましい。

この他、各種感光性樹脂等下地層としてを用いることもできる。

また、記録層上には、必要に応じ、各種保护层保護層、ハーフミラー層などを設けることもできる。

ただし、記録層は明層とし、反射層を記録層の上または下に積層しないことが好ましい。

本発明の媒体は、このような基体の一面上に上記の記録層を有するものであってもよく、その両面に記録層を有するものであってもよい。

また、基体の一面上に記録層を塗設したものを2つ用い、それらを記録層が向かいあうようにして、所定の間隙をもって対向させ、それを密閉したりして、ホコリやキズがつかないようにすることもできる。

87

## IV 発明の具体的作用

本発明の媒体は、走行ないし回転下において記録光をパルス状に照射する。このとき記録層中の色素の発熱により、色素が融解し、ビットが形成される。

このように形成されたビットは、やはり媒体の走行ないし回転下、読み出し光の反射光ないし透過光、特に反射光を検出することにより読み出される。

この場合、記録および読み出しは、基体側から基体をとわして行う。

そして、一旦記録層に形成したビットを光ないし熱で消去し、再書き込みを行うこともできる。

なお、記録ないし読み出し光としては、半導体レーザー、He-Neレーザー、Arレーザー、He-Cdレーザー等を用いることができる。

88

## V 発明の具体的効果

本発明によれば、書き込み密度が幾倍と向上する。

## IV 発明の具体的实施例

以下、本発明の具体的实施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

## 実施例

下記表1に示される色素DおよびクエンチャーQを表1の量比にて用い、これを所定の溶媒中に溶解し、チタンキレート化合物(T-50(日本青産社製))を塗布、加水分解して下地層(0.01 $\mu$ )を設けた直径3.0cmのアクリルディスク基板上に、0.06 $\mu$ mの厚さに塗布設け、各種媒体をえた。

この場合、各色素の吸収極大波長と反射極大波長は下記のとおりである。

また、( $\lambda_v = \lambda_e$ ) - 40 = 790nm、  
( $\lambda_v = \lambda_e$ ) + 70 = 890nmである。

特開昭60-204396(28)

このような記録層を設ける基体の材質としては、書き込み光および読み出し光に対し実質的に透明なものであれば、特に制限はなく、各種樹脂、ガラス等いずれであってもよい。

また、その形状は使用用途に応じ、テープ、ドラム、ベルト等いずれであってもよい。

なお、基体は、通常、トラッキング用の溝を有する。

また、基体用の樹脂材質としては、ポリメタメタグリレート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリエーテルサルフォン、メチルペンテンポリマー等の、みぞ付きないしみぞなし基体が好適である。

これらの基体には、耐腐蝕性、ぬれ性、表面張力、熱伝導度等を改善するために、基体上に下地層を形成することが好ましい。下地層の材質としては、Si、Ti、Al、Zr、In、Ni、Ta等の有機錯化合物や有機多官能性化合物を塗布、加熱乾燥して形成された酸化

物であることが好ましい。

この他、各種感光性樹脂等下地層としてを用いることもできる。

また、記録層上には、必要に応じ、各種保護層、ハーフミラー層などを設けることもできる。

ただし、記録層は半透明とし、反射層を記録層の上または下に積層しないことが好ましい。

本発明の媒体は、このような基体の一面上に上記の記録層を有するものであってもよく、その両面に記録層を有するものであってもよい。

また、基体の一面上に記録層を塗設したものを2つ用い、それらを記録層が向かいあうようにして、所定の間隙をもって対向させ、それを密閉したりして、ホコリやキズがつかないようにすることもできる。

87

#### IV 発明の具体的作用

本発明の媒体は、走行ないし回転下において記録光をパルス状に照射する。このとき記録層中の色素の発熱により、色素が融解し、ピットが形成される。

このように形成されたピットは、やはり媒体の走行ないし回転下、読み出し光の反射光ないし透過光、特に反射光を検出することにより読み出される。

この場合、記録および読み出しは、基体側から基体をとおして行う。

そして、一旦記録層に形成したピットを光ないし熱で消去し、再書き込みを行うこともできる。

なお、記録ないし読み出し光としては、半導体レーザー、He-Neレーザー、Arレーザー、He-Cdレーザー等を用いることができる。

88

#### V 発明の具体的効果

本発明によれば、書き込み速度が数段と向上する。

#### VI 発明の具体の実施例

以下、本発明の具体の実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

##### 実施例

下記表1に示される色素DおよびクエンチャーQを表1の量比にて用い、これを所定の溶媒中に溶解し、チタンキレート化合物(T-50(日本青産社製))を塗布、加水分解して下地層(0.01μ)を設けた直径3.0cmのアクリルディスク基板の上に、0.06μの厚さに塗布設層して、各種媒体をえた。

この場合、各色素の吸収極大波長と反射極大波長は下記のとおりである。

また、 $(\lambda_v = \lambda_e) - 40 = 790nm$ 、  
 $(\lambda_v = \lambda_e) + 70 = 890nm$ である。

89

--548--

90

## 特開昭60-204396(29)

	吸収λ <sub>max</sub> (nm)	反射λ <sub>max</sub> (nm)
D31	815	860
D33	820	860
D52	700	870
D36	860	970
D32	780	870
D37	780	870

この場合、表1において、NCは、窒素含量11、6～12、2%、JIS K 6703にもとづく粘度80秒のニトロセルローズであり、その含有量は10wt%であり、色濃縮液に対し0、2重量部加した。

このようにして作製した各媒体を、900rpmにて回転させながら、半導体レーザー（830nm）を用いて、基板裏面側から測定を行った。

発光部出力10mWにて、感度を測定した。感度は、消光比1、4がえられる最小パルス巾(μs)の逆数である。

電力、発光部出力は10mW、周波数は2MHzで測定を行った。

次いで、半導体レーザー（830nm、発光部出力は1mW）を透過し光とし、基板をとおしての反射光を検出してヒューレットパッカード社製のスペクトラムアナライザーにて、バンド幅30kHzでC/N比を測定した。

また、1mWのレーザー透過し光にて、基板裏面側からの反射率を測定した。

これらの結果を表1に示す。

81

82



特開昭60-204396(30)

93

表 1

サンプル No.	測定 (色澤・クエンチャーモル比)	原 料 (%)	C/N比 (dB)	感 度 (X 10 <sup>-3</sup> dB <sup>-1</sup> )
1	D 3 1 + D 3 3 + Q 3 - 8 (3 : 2 : 2)	3 2	4 6	7 . 6
2	D 5 2 + D 3 3 + Q 3 - 8 (3 : 2 : 2)	3 1	4 6	7 . 6
3	D 3 6 + D 3 2 + Q 3 - 1 2 (5 : 5 : 4)	3 1	4 7	8 . 3
4	D 3 7 + D 3 3 + Q 3 - 8 + N C (5 : 5 : 4)	3 1	4 5	8 . 3
5 (比較)	D 3 1 + Q 3 - 8 (5 : 2)	3 4	4 6	6 . 2
6 (比較)	D 3 3 + Q 3 - 8 (5 : 2)	2 9	4 5	5 . 0

D3c, D32  
(Page 29 abs Max)  
(Page 11, Structure)  
Q3-12  
(Page 21)

出 願 人      ティー・ディー・ケイ 株式会社  
代 理 人      弁 理 士      石 井 陽 一

第1頁の続き

②発明者	高橋 一夫	東京都中央区日本橋1丁目13番1号 株式会社内	ティーディーケイ株式会社
②発明者	黒岩 願彦	東京都中央区日本橋1丁目13番1号 株式会社内	ティーディーケイ株式会社